

Japanese Patent Laid-Open No. 57-129671

Laid-Open Date: August 11, 1982

Application No. 56-16267

Application Date: February 5, 1981

Inventor: Gilbert V. Levin

Applicant: Biospherics Incorporated

Title of the Invention: Sweetened Edible Formulation

Claim:

A process for the preparation of a sweetened edible formulation using a sweetening agent which is non-calorific and less susceptible to spoilage due to the growth of microorganisms, the process comprising the step of mixing a food stuff with an amount sufficient to sweeten said food stuff of an L-hexose monosaccharide selected from the group consisting of L-glucose, L-allose, L-fructose, L-gulose, L-galactose, L-altrose, L-idose, L-talose, L-tagatose and L-psicose as a sweetening agent.

<Summary> (lower left column of p. 352 in Japanese text)

These novel sweetening agents have no bitter and objectional aftertaste, and, further, since they have practically the same physical properties and appearance as the normal sugars used as sweetening agents, the problem of the use of carriers, and bulking agents to improve the appearance of foodstuffs prepared therefrom is negated.

The ability of the subject L-hexoses to function as sweetening agents is unique, in view of reports in the prior art as to their property of being non-sweet and having a salty taste.

Due to the fact that these L-hexose monosaccharides are either not metabolized by the body or they are metabolized to such a small

extent, they will have little or no effect upon the normal body functions. Consequently, these new sweetening agents may ideally be used in foodstuffs and other edible formulations designed for persons whose metabolizable carbohydrate intake must be restricted because of conditions such as diabetes mellitus or obesity.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—129671

⑬ Int. Cl.³
A 23 L 1/236

識別記号

庁内整理番号
7236—4B

⑭ 公開 昭和57年(1982)8月11日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑮ 甘味をつけられた可食配合物

⑯ 特 願 昭56—16267
⑰ 出 願 昭56(1981)2月5日
⑱ 発 明 者 ギルバート・ヴィ・レヴィン
アメリカ合衆国メリーランド州
21403アンナポリス・ハーネス

・クリーク・ロード3180

⑲ 出 願 人 バイオスフェリックス・インコーポレーテッド
アメリカ合衆国メリーランド州
20852ロツクヴィル・ワイアコンダ・ロード4928

⑳ 代 理 人 弁理士 中村稔 外4名

明 細 書

1. 発明の名称 甘味をつけられた可食配合物

2. 特許請求の範囲

熱量を有せず微生物の生育による汚染を受け難い甘味料の使用にもとづく甘味化された可食配合物の製造方法において、甘味料としてレーグルコース、レーアロース、レーフラクトース、レーグロース、レーガラクトース、レーアルトロース、レーイドロース、レータロース、レータガトース及びレーアシコースから成る群から選ばれるレーヘキソースモノサツカライドの充分量と食料とを混合して該食料を甘くすることを特徴とする前記の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は食品に関すると共に肥満の症状若しくは炭水化物代謝について身体の正常作用が損われているその他の症状の治療又は防止のために特に価値ある甘味料を含有する他の可食配合物にも関連するものである。

更に詳細には本発明は常用の糖にもとづく甘味料を使用する食品に類似する食品であつて食欲をそそる外観、組織及び風味のごとき諸性質をもつ食品の製造に関する。しかも本発明に従つて製造される食品及びその他の可食配合物は常用の糖にもとづく甘味料を用いて製造された食品に伴い勝ちな人(或場合での)に対する有害作用をもたない。即ち本発明はレーヘキソースモノサツカライド含有の新規甘味料を用いる食品及びその他の可食配合物の甘味化に関するものである。該甘味料は甘味料として使用される天然糖類と物理的諸性質の点で類似するけれども常用の糖類とは反対に身体により同化されないか又はたとえ同化されてもその程度は僅かであるので常用の糖にもとづく

甘味料の正常でない同化により或る人々に及ぼす有害な影響を身体に与えることがないという点で独自である。

或種の炭水化物、特にローグルコース、及び或種のオリゴサッカライド、特にローグルコースへ転化するもの、例えばシュクロースは例えば糖尿病の症状及び炭水化物代謝に関してすい臓の作用の傷害による同様の症状に罹患している患者について注意深く摂取制限され又は全く摂取制限されていることは周知である。肥満症を治療又は防止しつつある人々にも同様の事情が存在する。

従前技術において同化性炭水化物の摂取を制限すべき人々のための食品の甘味化の適切な手段の提供を目的とする数多くの提案がなされてきた。けれども従前諸方法はいくつかの点で決定的な欠陥をもつて理想的な無栄養甘味料とは考えられ得なかつた。例えば常用の合成甘味料たとえばサッカリン、サイクラメート及び混合物はこれらを用いて甘味化された食品を食べた後に苦味及びいりすべき後味を残す。同様にこれらの合成甘味

料は高度の甘味性にもとずき著しく少量で使用されるので増量剤として多量の種々の担体を添加せねばならず或場合にはこれで常用の糖を置き換えたときに容積として大量となることがある。増量剤の使用は固形食品例えばパン、ケーキ、クッキー、ケーキアイシング(cake-icing)、固形及び半固形キャンディ並びにチュウイングガムの製造の場合に特に必要である。というのは常用の糖の容積を置換させるべき或種の増量剤を使用せずして健全で食感をそそる外観をもつタイプの食品を製造することは実際面で不可能である。このことは合成甘味料にもとずく甘味を使用しない場合に起る。しかも種々の増量剤の使用においては常用糖の容積を置換させるのに最も有効な増量剤の大部分はこれを炭水化物に依存しておりこれらは身体に同化されるので幾分なりとも栄養価をもつという点で困難が生じる。

本発明に従い或種のレーヘキソースモノサッカライドを甘味料として使用すれば従前技術の甘味料における諸問題を解決にみちびく。

本発明による新規甘味料は苦味を有せずいりすべき後味をもたないのみならず甘味料として常用される糖類と同様の物理的諸性質と外観とを実際上そなえているので甘味料を用いてつくられる食品の外観を改善するための担体及び増量剤の使用の問題を解消する。

従来技術の諸文献はレーヘキソースの性質としてこのものが甘味を有せず塩味をもつと報告していることにかんがみ本発明によるレーヘキソースの甘味料としての作用能は独自のである。

本発明によるレーヘキソースモノサッカライドは身体に同化されないか又は同化されても僅かな程度であるとの事実にもとずきレーヘキソースモノサッカライドは正常の身体作用に対し何らの影響を又は殆んど影響を与えない。従つて本発明による新規甘味料は例えば糖尿病又は肥満の症状の故に同化性炭水化物摂取を制限せねばならない人々のための食品及びその他の可食配合物に理想的に使用され得る。

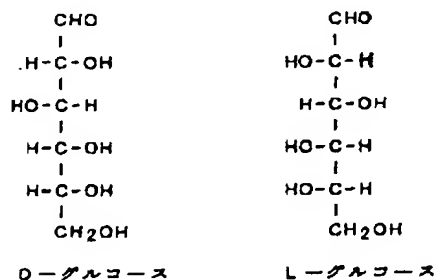
本発明によるレーヘキソース甘味料の使用の他

の著しい特徴的懸念はこれらを甘味料として使用して造る配合物は常用のサッカライド甘味料を用いて造る配合物よりも各種微生物生育による損傷を受ける傾向が少ないことである。例えばソフトドリンク工業における常用のサッカライド甘味料を用いて造るシロップのような配合物の使用の際に起るひとつの大問題は細菌生育による分解である。本発明によるレーヘキソースサッカライド甘味料は各種微生物に対し全く又は殆んど無栄養であるので細菌生育、従つてそれによる該配合物の汚染は徹底的に減ずる。

本発明によるレーヘキソース甘味料の他の諸利点は熱量を有せず非発ガン性であると信ぜられることである。従つて減食者のための好適な糖代替物であつてサッカリン及びサイクラメートにおける発ガン問題の不利点を恐らくもたないであろう。

本明細書での用語レーヘキソースモノサッカライドは炭水化物化学者による標準用語の意味において用いられる。即ち例えば本発明に従う特に有効な甘味料の一例はローグルコースであつてこれ

は周知の甘味料D-グルコースの立体異性体である。D-及びL-の接頭語はロサノフ(Rosenoff)により修整され国際的に認可されたフィッシア(Fisher)による命名系に従うヘキソース構造の配位を示すのに用いられる。このことは下記構造式:



を参照して更に例示される。

上式から理解されたとおり上記2種化合物は互いに鏡像をなす。接頭字D-及びL-はd-及びl-と混同されてはならない。d-及びl-は旋光の方向を示すもの即ちd(dextro-)又はl(levo-)として用いられる。このことについては下文にお

いて十分に説明される。

当業周知のごとくヘキソースという用語は六炭糖類又はモノサツカライドを包括し、該糖においてカルボニル基はアルデヒド型(アルドース)であるか又はケト型(ケトース)であつてモノサツカライドは単純糖(simple sugar)又は非結合糖(uncombined sugar)として引用される。これらのアルドース又はアルドヘキソースの例はL-タロース、L-ガラクトース及びL-アロース(L-allose)であつてケトース又はケトヘキソースの代表例はL-タガトース(L-tagatose)及びL-ブシコースである。

下記の諸例は発明者により企図されている本発明の実施の最良の態様を開示するものであつて本発明の製品と方法とのより良き理解に資するであらう。

例1 (L-グルコース)

β -L-アルピノース(β -L-arbinose)(50g)とニトロメタン(180ml)との無水メタノール(100ml)溶液を無水メタノール(350ml)中10.5gの溶液と共に1L容三頸フラスコ中で加熱した。反応混合物を湿気から保護しながら還流させ18~20時間攪拌した。得られたナトリウム α -ニトロアルコール(複)の沈殿を伊過により集め冷メタノールで洗い更に石油エーテルで洗った。湿潤塩を400mlの冷水(0℃)中に溶かしこの溶液を400mlのダウエクス樹脂(商標名: Dowex-50(H⁺))含有のコラムを通過させて直ちに脱イオン化した。溶離液と洗液とに対し無水エタノールを数回にわたり加えながら減圧濃縮し残留水を除いた。得られた結晶を冷エタノールの助けにより伊過し、伊液について再び同じ操作を施すことにより追加分の結晶を生成させた。かようにして約55gの粗混合ニトロアルコール(複)を得た。この粗製品をエタノールから分別結晶法により分別した。溶解度の低いフラクシヨ

ンは1-デオキシ-1-ニトロ-L-マンニトール(融点133~134℃)(18g)であり、溶解度の高いフラクシヨンは1-デオキシ-1-ニトロ-L-グルシトール(融点104~106℃)(15g)であつた。

2N水酸化ナトリウム(15ml)中にとかされた1-デオキシ-1-ニトロ-L-グルシトール(5g)の溶液を硫酸(7.5ml)の攪拌中の水(9ml)溶液中の室温下に添加した。水(200ml)で薄めてからコンゴ赤を指示薬として水酸化バリウム濃溶液でこの溶液を中和し残留硫酸塩イオンを酢酸バリウム溶液で沈殿させた。硫酸バリウムを伊別し伊液をダウエクス-50(H⁺)樹脂に通して脱イオン化した。溶離液と洗液とを減圧濃縮してシロップとした。このシロップを数滴のエタノールで希釈して結晶化させた。得られた β -L-グルコースをエタノールの助けにより伊過した: 収量2.5g(融点146~147℃)。

例2 (β -L-アロース)

水100ml中の13gのL-アロノ-1,4-

ラクトン [Austin and Humdles, JACS 56, 1152 (1934); Hudson et al, 同書 56, 1248 (1934)] を水-塩混合物中で 0℃ に冷却した。このラクトン溶液に対し少量の 2.5% ナトリウムアマルガムを加えることにより還元した。還元工程中に反応混合物に対し 20% 硫酸を必要に応じて間欠的に加えることによりこの溶液を酸側 [コンゴ赤 (pH 5)] に保った。この工程において反応混合物を激しく攪拌してアルカリ性帯域の局在を防止した。反応混合物から少量ずつの部分を経期的に取出して還元糖含有量を検した。最高量の還元糖の生成のために約 400g の 2.5% ナトリウムアマルガムを要した。ナトリウムアマルガムを添加した後水相をデカンテーションして水銀を分け、通過し攪拌下に熱エタノールを加えて最終濃度を 85% に濃せしめた。沈殿した硫酸ナトリウムを濾別し母液を減圧下 45℃ 以下の温度で濃縮して約 50 ml に濃せしめた。この母液を活性炭のパッド (pad) へ注いでこのパッドを通過させてからフェノールフタレインを指示薬として水酸化バリ

ウムの 1/2 飽和溶液で滴定した。反応混合物を 10 容の無水の熱エタノール中へ注入して得られたバリウム L-アロネート (このものは 93% エタノールに不溶である) を濾過した。母液を減圧下に蒸発して薄いシロップとなし結晶化させた。結晶を濾別し母液と洗液とを濃縮して薄いシロップとなしこれをデシケーター内に貯えると追加分の β -L-アロースが得られた。収率約 70%。93% の熱エタノールから再結すると純結晶 (融点 128~129℃) を生成した。

例 3 (β -L-フラクトース半水和物)

(a) 1-デオキシ-1-ジアゾネクト-L-フラクトーステトラアセテート

無水エーテル (200 ml) 中の 14g のテトラ-O-アセチル-L-アラビノイルクロリド [Wolfson and Thompson, J. Am. Chem. Soc. 68, 791 (1946)] を無水エーテル (500 ml) 中のジアゾメタン (4.2g) の溶液に対し徐々に加えた。生成溶液を室温に約 2 時間放置してから元の容積の約 1/3 となるまで濃縮した。この生成

物に対し冷却下に石油エーテルを加えることにより約 10g (収率 65%) の粗製品を生成した。無水エタノールからの再結により純化製品 (融点 93~94℃) が得られた。

(b) ケト-L-フラクトース ペンタアセテート

1-デオキシ-1-ジアゾネクト-L-フラクトース テトラアセテート (10g) 及び酢酸第二銅 (0.01g) の無水酢酸 (300 ml) 中の溶液を 2 容フラスコ内で穏やかに加熱し、最初に生じた激しいガス発生が静まった後に丁度沸点に達するようにした。減圧下に溶液を蒸発除去し残渣の最終部分をエタノールと共に蒸留して除いた。得られたシロップを 1.5 ml のエタノールにとかして濾過し冷凍室内に一夜放置して結晶化させた。かようにして 4g の結晶 (融点 65℃) を得た。母液から得られたシロップを塩化亜鉛 (新たに融成させたもの) (0.5g) を含む無水酢酸 (50 ml) 中にかき室温に一夜放置してから 50℃ に 90 分間加熱した。水 (200 ml) 中に注いで過剰の無水酢酸を加水分解して 2 時間攪

拌した。アセチル化糖を 200 ml のクロロホルムにより水から抽出した。クロロホルム溶液を水洗し無水硫酸ナトリウム上で乾燥し濾過してシロップとなるまで蒸発させた。このシロップを 10 ml のエタノールから結晶化させると追加量 (5g) の製品を生成した。

(c) β -L-フラクトース半水和物

細粉化されたケト-L-フラクトース ペンタアセテート (10g) を水酸化バリウム八水和物 (13g) の水溶液 (135 ml) へ 0℃ で添加した。この混合物をこの温度で約 30 分間攪拌するとこの攪拌時間内にすべてのペンタアセテートが溶解した。更に 90 分間この温度に放置した。水 (25 ml) 中の硫酸 (3g) の溶液をバリウムイオンの大部分を有する沈殿へ加えた。残りのバリウムイオン母液が硫酸塩添加によりバリウムイオンの存在をよりは示さなくなるまで過剰量のアムベルライトカチオン交換樹脂 [商標名: Amberlite IR-100 (H⁺)] を該母液に於て攪拌してバリウムイオン残分を除いた。樹脂を濾別

してから溶液をデュオライト除イオン交換樹脂〔商標名: Duolite A-4(OH⁻)〕と共に攪拌してpH値を6.8から7.0に上昇させた。樹脂を除去してから50℃以下で溶液を減圧濃縮した。得られたシロップを冷凍温度でエタノールから結晶化させると約4gの製品を生成した。これを少量の水にとかし減圧蒸発し、シロップをエタノールにとかすことによりβ-L-フラクトース半水和物(融点101~103℃)として結晶化させた。

例4 (L-グルコース)

(a) 2, 4-ベンジリデン-6-デオキシ-6-ニトロ-D-グルシトール

無水メタノール(1L)中のシロップ状の2, 4-ベンジリデン-L-キシロース(53.7g)〔Fisher and Piloty, Ber. 24, 52(1891)〕の溶液及びニトロメタン(160ml)を無水メタノール(800ml)中の金属ナトリウム(10g)の溶液と共に22時間室温下に処理した。反応混合物をやや過剰の水酢酸で酸性化し減圧濃縮した。水を加えてメタノールとニトロメタンとを除去し

-ニトロ-D-グルシトール(融点78~80℃)を与えた。乾燥酢酸エチルから再結すると軟い針状晶(融点81~83℃)及び固密なプリズム状結晶(融点89~91℃)が得られた。

(c) L-グルコースベンジルフエニルヒドラゾン

2, 4-ベンジリデン-6-デオキシ-6-ニトロ-D-グルシトールのシロップ状物を1N水酸化ナトリウム(55ml)にとかした。この溶液を20mlの微しく攪拌された硫酸溶液(60w/w%)に対して滴下した。酸性溶液を水で薄めて過剰の炭酸バリウムで中和した。酢酸(4ml)を加え硫酸バリウムを分別した。透明溶液をシロップとなるまで減圧濃縮しこのシロップを100mlの75%エタノールにとかした。このエタノール溶液を蒸発して約10gの1-ベンジルフエニルヒドラゾンと処理した。この溶液を開放皿内で蒸発したがこの際に時々少量のメタノールを加えて結晶化を完結させた。この結晶を水洗し、次にエーテルで洗

更に減圧濃縮した。湿潤した結晶塊と冷水(0℃)とを混合し通過し冷水(0℃)で洗浄した。かようにして3.4g(収率50%)の粗2, 4-ベンジリデン-6-ニトロ-D-グルシトール(融点178~181℃)を生成した;再結すると一そう純粋な製品(融点192~194℃)を与えた。

(b) 6-デオキシ-6-ニトロ-D-グルシトール

2, 4-ベンジリデン-6-デオキシ-6-ニトロ-D-グルシトール(10g)と0.1N H₂SO₄(100ml)とを75~80℃で1時間加熱した。冷却後にこの溶液をエーテルで3回抽出してベンズアルデヒドを除去し過剰の炭酸バリウムで中和した。炭酸バリウムと硫酸バリウムとを遠心分離及び予備被覆通過器を通す通過によつて除去した。透明液を減圧濃縮してシロップとなし随意に数日間放置して結晶化させた。この生成物を少量のメタノールを含む酢酸エチルから再結すると5.6g(収率79%)の6-デオキシ-6

でシロップ状物を除去した。かようにして8.5g(収率67%)の粗L-グルコースベンジルフエニルヒドラゾン(融点124~128℃)を生成した。これをクロロホルム(110ml)及びメタノール(15ml)の溶液から再結するとL-グルコースベンジルフエニルヒドラゾンの無色結晶(融点130~131℃)を与えた。

(d) L-グルコース

L-グルコースベンジルフエニルヒドラゾンを水(100ml)及びα-ベンズアルデヒド(7.5ml)と安息香酸(0.8g)とを含むエタノール(20ml)と共に3時間還流加熱した。冷却後にこの溶液をベンズアルデヒドベンジルフエニルヒドラゾンからデカンテーションによつて分けエーテルで数回抽出してベンズアルデヒドと安息香酸とを除去した。この溶液を活性炭で脱色し減圧濃縮して無色のシロップ状物とするとシロップ状のL-グルコース(3.4g)を生成した。

例5 (α-L-ガラクトース)

(a) L-ガラクトノ-1, 4-ラクトン

水 (200 ml) にとがされた 21.6 g (0.1 モル) のナトリウム D-ガラクトノレート [Milton et al, J. Am. Chem. Soc., 61, 270 (1939); Pigman, J. Research Natl. Bur. Standards, 25, 301 (1940); Isbell et al, ibid, 32, 77 (1944)] を 500 ml 容プラスチックに入れ水浴中で冷却した。これを攪拌しこれに対して冷却された新規調製の水素化ホウ素酸ナトリウム (0.5 M) の水溶液 (100 多過剰) を加えこの還元混合物を約 5℃ で一夜放置した。これに 25 ml のカチオン交換樹脂 [商標名: Amberlite I. R. - 120 (H⁺)] を加えて攪拌して未反応の水素化ホウ素酸ナトリウムを分解し、次に樹脂 (250 ml) 含有コラムへ注入してこれを通過させた。母液と洗液とを減圧濃縮してシロップとした。このシロップへメタノールを加えこの混合物を減圧加熱してホウ酸をホウ酸メチルとして除去した。この操作を 2 回くり返した。次に残留物を 25 ml のメチルセロソルブ (2-メトキシエタノール) と共に沸水浴上で 2 時間加熱した。混濁を呈し初

の溶液を減圧濃縮して約 100 ml としメタノール (5 容) で処理した。沈積塩を分別し少量のメタノールで洗って洗液を捨てた。母液を減圧濃縮して約 50 ml となし再びメタノール (5 容) で処理した。沈積塩を再び分別し約 50 ml とするまで濃縮した後にこれを 60 ml の混合カチオン及びアニオン交換樹脂 [Amberlite I. R. - 120 (H⁺) 及び Duellite A 4 (OH⁻)] を有するコラムへ通して脱イオン化した。母液と洗液とを合併し電導度計によりイオン性不純物の存否を検し、イオン性不純物不在となつたときに減圧濃縮して薄いシロップ状物とした。このシロップ状物を最少量のメタノールにとがし、混濁の生じ始めるまでイソプロパノールを加えた。得られた結晶を分別しメタノールで洗い、更に母液を濃縮しメタノールを加えて追加分の結晶を得、総収率約 80% であつた。

L-ヘキソース類の甘味性を決定するための官能試験を行つた。その例示は D-グルコース、L-グルコース及びシクロース (常用シロ糖) によつた。即ち D-グルコースとシクロースとの

めるまでイソプロパノールを加えてからこの溶液に L-ガラクトノ-1, 4-ラク톤の微結晶を加えた。L-ガラクトノ-1, 4-ラク톤の生成結晶を分離した。母液を濃縮してイソプロパノールを加えると追加分のラク톤の結晶を与えた。熱エタノールから再結すると収率 90% で結晶状の L-ガラクトノ-1, 4-ラクトン (融点 134℃) を与えた。

(b) L-ガラクトース

細砕氷片 (500 ml)、稀水素ナトリウム (115 g) 及び L-ガラクトノ-1, 4-ラクトン (10 g) の混合物を不銹鋼製の刃を具えた高速ブレンダー (緊密に蓋を施す) の中で攪拌した。数秒間のブレンダー操作の後に 5% ナトリウムアマルガム錠 (260 g) を徐々に添加して攪拌を 15 分間継続した。この時間のうちに温度が約 30~35℃ にまで上昇した。得られた溶液をデカンテーションにより水銀から分別し希薄水酸化ナトリウム溶液でフェノールフタレンのわずかではあるが永続性のピンク色が生ずるまで中和した。こ

夫々の蒸留水溶液の 1 mg/ml、10 mg/ml 及び 100 mg/ml を準備した。該溶液の夫々を 3 部分に分け 3 名の検査員のパネルにより試験した。パネルの各検査員は 3 種濃度の各 2 種溶液の夫々について検したが各検査の後には口内を適宜に水ですすいだ。各検査員は各試料について 0~3 の等級を定めるように予め命ぜられており、0 は甘味なし、3 は甘味最高を示すようにした。検査員は D-グルコース又はシクロースについてそれらの濃度を増すまで即ち 100 mg/ml を検するまでは等級 2~3 の実質的甘味度を得るに至らないという点で検査結果において 3 名共に一致していた。これらの同一検査員により L-グルコース濃度 100 mg/ml の被検液の呈味検査が同一方法で行われた。これらの検査員は L-グルコース溶液が甘いこと及び L-グルコースの 100 mg/ml 溶液について実質的甘味度即ち等級 2~3 が得られたことにおいて 3 名共にそれらの検査結果が再び一致した。本発明によるその他の L-ヘキソースモノサツカライドについても同様の成績が得られた。即ち実

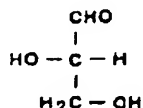
質的甘味度を得るに必要なL-ヘキソースの最少濃度は約100mg/ℓである。

上例は本発明で使用するL-ヘキソースモノサツカライドの製造に使用され得る諸方法の例示である。甘味料として本発明によるL-ヘキソースを製造するために使用されるその他の諸方法で得られた製品も使用され得ることは勿論であつてこれらは本発明の範囲内にある。本発明に従つて使用され得る他の2-アルドヘキソースであつて可食配合物調製のための甘味料にはL-アロースも包含される。L-アロースはL-リボースとL-アルトロン酸 [Austin et al, J. Am. Chem. Soc., 56, 1153 (1934)] との中間物生成工程を経由してL-アラビノースから製造され得る。L-イドースはD-グルコースから製造され得る [Meyer et al, Helv., 29, 152 (1946)]。L-タロースはシュタルヘル及びライヒシュタイン [Stallhaar and Reichstein, Helv., 21, 3 (1938)] の方法に従つて製造され得る。他の甘味料として使用され得るL-クトヘキソース

分解法及びワイガント-ロウエンフェルト

(Weygand-Lowenfeld) 分解法がありこれらの夫々は本発明によるL-ヘキソースの製造に有用である。他の一般法は対応サツカライドの配位の変更を包含する。即ち例えばピリジン及びアルカリ配位法及びグリコール合成法が有用である。これらの方法に関する論議はピグマンの著書 [W. Pigman, The Carbohydrates, pages 106 ~ 132 (Academic Press, New York, 1957)] 及び該書中の引用文献に見出される。

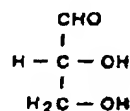
既述の通り本明細書中での用語L-ヘキソースモノサツカライドは当業での標準的意味において用いられる。即ち略字“L”はロサノフにより修飾されたフィッシャー系の命名法に従うヘキソース構造の配位を表す。この系に従えばL-ヘキソースは下式：



はL-タガトースを包含し、このものはアリトールのソルボースパクリウムによる酸化発酵により得られるL-ソルボース及びL-ブシコースのアルカリ性での転位により製造され得る [Steiger et al, Helv., 18, 790 (1935)]。

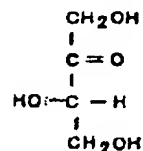
本発明によるL-ヘキソースモノサツカライドの製造に他の周知方法も又用いられる。これらに関する論議は炭水化物関係の化学文献に見出される。例えばヘキソース製造の一般法は炭素-炭素鎖の延長即ち対応ペントースからのヘキソース製造にもとづく。この一般法に従い例えばシアノハイドライド合成法 (Kiliani-Fischer method)、ニトロメタン合成法 (Sowden-Fischer method) 及びジアゾメタン合成法であつてこれらのいずれも本発明によるヘキソースの製造に有用である。他の一般法には炭素-炭素鎖の短縮即ち対応ヘプトースからのヘキソース製造法が含まれる。一般法に従い例えばラフ (Ruff) 分解法、ウォール (Wohl) 分解法、ウイマン (Weiman) 分解法、マクドナルド-フィッシャー (MacDonald-Fischer)

で示される基本構造のグリセロール、L-グリセルアルデヒドからシアノヒドリン合成法を順次に適用して誘導されて得られた化合物であると考えられる。これらの化合物は下式：



の基本構造のグリセロール、D-グリセルアルデヒドから同様の反応により得られた配位上からは直接的に反対の像をなす化合物である。

同様にこの系に従うL-クトヘキソースは下式：



の基本構造のL-クトース、L-エリスルコース (L-スロイコース) から誘導される。

これらの化合物に関する論議はピグマンの著書

(W. Pigman, The Carbohydrates, pages 21~29 (Academic Press, New York, 1957) 及びそこに引用された諸文献中に見出される。L-ヘキシース、特にL-グルコースの配位式は構造的にはフィッシア方式の開鎖式で示されているけれどもL-ヘキシースは環式構造を持つものであつても同様に本発明の範囲内に含まれることが理解されるべきことは勿論であつて例えばL-配位をもつピラノース又はフラノースも又可食配合物のための甘味料として有用である。

上文に論ぜられた通りL-ヘキシースモノサッカライドは甘く水溶性であり水溶液中で安定である。従つて使用者の口内で消費されるか又は少くとも接触するように企図されたすべての型の諸材料を甘くするために有用であつて該諸材料を本明細書中で一般に可食材料又は食料として示す。本発明に従つて甘くされる可食性食料の代表例は果実、野菜、ジュース又はその他の果実又は野菜から作られた液状製品、肉製品、特に甘味液で普通に処理されたものの例えばメーコン及びハム、乳製

品例えばチョコレート入り酪農飲料、卵製品例えば卵酒、カスタード、エンジェルフードミックス (angel food mix)、サラダドレッシング、ピッケルス及び調味料、アイスクリーム、シアベツト及び氷菓、アイスマルク製品、ペイカリイ製品、アイシング (糖衣)、ジャム及びジャム入り食後菓子、シロップ及びフレーバー、ケーキ及び混合練粉菓子 (pastry mixes)、飲料例えば炭酸入りソフトドリンク、フルーツエイド (fruit aids)、ワイン、肥満防止食、セキ止めシロップ及びその他の医薬製品例えばペースト剤、粉剤、発泡剤及び醗菌保持用接着剤、口内洗浄剤及び類似の口腔用抗菌液、タバコ製品、ゴム製スタンプのための接着剤、包装袋、ラベル及び類似物である。

本発明による甘味料の使用に当り甘くすべき材料に対し所望の甘さの程度の達成に必要な量での甘味料を添加する。甘味料の使用濃度について何らの限定のないことは自明である。対象材料に適當な所望の甘さを達成させるという単純な事情であるに過ぎない。更に本発明による甘味化合物

を用いて対象材料を甘くする技術は甘くすべき材料へ甘味料を単に添加するだけなので何の困難もない。材料に対し甘味料を直接添加するか又は先ず希釈剤で希釈してその容積を増してから材料へ添加する。必要ならば液状又は固状担体例えば水、グリコール、サンプン、ソルビトール、塩、クエン酸又は甘くされるべき材料と共存し得る他の無毒性物質を使用してもよい。

本発明は人が消費するための食料及び他の無毒性処方物について主として記述されたけれどもこれらの甘味組成物は他の動物例えば農場及び家庭内の諸動物が消費するために使用され得ることも本発明の範囲内にあることは自明である。

本発明において甘味料の一例としてL-ヘキシースモノサッカライドの使用について記述されたけれども該甘味料 (複) が常用の甘味料例えば少量のシユクロースと組合せて使用されてもよいことが理解されるべきである。